

赤外-可視和周波発生分光法を用いた  
イオン液体[C<sub>n</sub>mim][OTf] + H<sub>2</sub>O 混合系の表面構造の研究

(名大院・理<sup>1</sup>, 名大・VBL<sup>2</sup>, 東北大院・理<sup>3</sup>, Sogang大<sup>4</sup>) 酒井康成<sup>1</sup>,  
Kamalakanta Behera<sup>2</sup>, 岩橋 崇<sup>1,2</sup>, 石山達也<sup>3</sup>, 森田明弘<sup>3</sup>, Kim Doseok<sup>4</sup>, 大内幸雄<sup>1</sup>

IV-SFG studies on ionic liquid [C<sub>n</sub>mim][OTf] + H<sub>2</sub>O mixtures

(Nagoya Univ., Science Dept.<sup>1</sup>, Nagoya Univ. VBL<sup>2</sup>, Tohoku Univ., Science Dept.<sup>3</sup>, Sogang Univ.<sup>4</sup>) Yasunari Sakai<sup>1</sup>, Behera Kamalakanta<sup>2</sup>, Takashi Iwawhashi<sup>1,2</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>3</sup>,  
Akihiro Mortia<sup>3</sup>, Doseok Kim<sup>4</sup>, Yukio Ouchi<sup>1</sup>

【序】

イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。非常に低い蒸気圧、難燃性、様々な物質を溶かせる広い溶解性、高いイオン伝導性などを有しており、合成溶媒、太陽電池などの各種応用が期待されている。様々な研究により、イオン液体内部における凝集構造の存在などのイオン液体の性質が徐々に明らかにされつつある。

一方、イオン液体を含む混合系においては、イオン液体・界面活性剤・水の混合系におけるマイクロエマルジョンの形成など様々な検討がなされている。しかし、混合系の基礎的な性質に関する研究は未だ不十分である。特に、表面構造に関しては研究が少ない。イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim]BF<sub>4</sub>) と水の混合系においては、比較的多くの研究がなされており、その表面構造に関しても表面選択性の高い振動分光法である赤外-可視和周波発生分光(IV-SFG)法を用いることにより、カチオンの挙動が議論されている[1]。しかし、BF<sub>4</sub>アニオンがIV-SFG法により観測不可能であったため、アニオンに関しては表面張力測定の結果からその挙動を予測しているのみである。

イオン液体を含む混合系の表面構造をより深く理解するためには、その表面におけるカチオンのみでなくアニオンの挙動も直接観測することにより議論するべきである。本研究では、IV-SFG法によりアニオンが観測可能なOTfアニオン[2]を有するイオン液体 1-Alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([C<sub>n</sub>mim][OTf]: 図1) と水の混合系の表面構造を、表面張力測定とIV-SFG法・MDシミュレーションを用いて検討した。

【理論】

本研究で用いた、IV-SFG法は二次の非線形光学効果を利用した振動分光であり、試料表面に可視光( $\omega_{\text{vis}}$ )と赤外光( $\omega_{\text{IR}}$ )を同時に照射したときに発生する和周波光( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ )を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから反転対称性を有する系からの和周波光の発生は禁制となるが、液体のような等方性媒質では表面においてのみバルクの反転対称性の破れが期待され(したがって和周波光が発生するため)、IV-SFGは表面選択性の高い分析手法であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}})$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 $\chi_{\text{NR}}$ と共鳴成分 $\chi_{\text{R}}$ から以下のように表される

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |x_{\text{NR}} + x_{\text{R}}|^2 = \left| x_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_{q,\text{eff}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで $\omega_q$ ,  $\Gamma_q$ はそれぞれ共鳴周波数、減衰定数である。 $A_{q,\text{eff}}$ は $q$ 番目の基準振動モードの実効強度で、その基準振動を有する分子種の表面における数密度や、基準振動モードベクトルの配向などに依存している。SFGスペクトルを(1)式を用いてフィッティングすることで、表

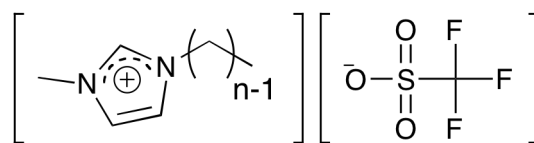


図1 [C<sub>n</sub>mim][OTf]の構造式

面に存在する分子の配向状態や数密度・分子間相互作用状態などを検討することができる。

### 【実験】

本研究ではイオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{OTf}]$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ )を使用した。表面張力測定は最大泡圧法による表面張力計 SITA science line t60(SITA Messtechnik GmbH)を使用し、溶液温度  $25^\circ\text{C}$  にて行った。

IV-SFG 測定には、ピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザー(EKSPLA、10Hz)を光源とするシステムを用いた。IV-SFG 測定は図2のようなセットアップで行った。ガラス製容器に入れた液体表面に波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)をそれぞれ  $50^\circ$ 、 $69^\circ$  で入射した。反射方向に発生した和周波光 (SF 光) は各種フィルター、モノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。

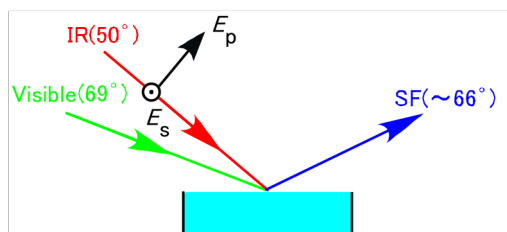


図2 IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

MD シミュレーションは、Amber10 を用いて行った。水については TIP3P、イオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{OTf}]$ については Lopes らの力場[3-5]を用いた。NPT( $P=1\text{atm}$ ,  $T=300\text{K}$ )で最適化した後、NVT( $T=300\text{K}$ )アンサンブルで界面の構造を評価した。

### 【結果と考察】

図3(a)に $[C_4\text{mim}][\text{OTf}]$ +水混合系の表面張力を示す。濃度増加にともない表面張力は低下し、モル分率 $>0.015$ ではほぼ一定値を示した。この傾向は界面活性剤水溶液の濃度依存性と類似している。濃度増加に従い表面にイオン液体が増加し、モル分率 $\sim 0.015$ がCMC (臨界ミセル濃度) に対応する。

図3(b)にはカチオンのブチル基末端の $\text{CH}_3$ 、アニオンの $\text{CF}_3$ と $\text{SO}_3$ の対称伸縮振動モード(ss)の振幅強度をイオン液体単体 (モル分率 $=1.0$ ) の値で規格化したものを示した。モル分率  $< 0.015$  では官能基よらず濃度に依存し振幅強度が増加し、モル分率  $> 0.015$  で $\text{CH}_3$ はほぼ一定の値を示した。振幅強度は界面における官能基の数密度に依存するため、この結果は表面張力の変化と対応するものである。一方、アニオンは濃度増加にともない $\text{CF}_3$ は若干、 $\text{SO}_3$ は非常に大きく振幅強度が減少しており、カチオンとは異なる傾向を示している。この現象は、カチオンアルキル鎖の鎖長によらず観測されている。MD計算の結果と比較すると、SF光の増減は界面での層形成で説明できる。

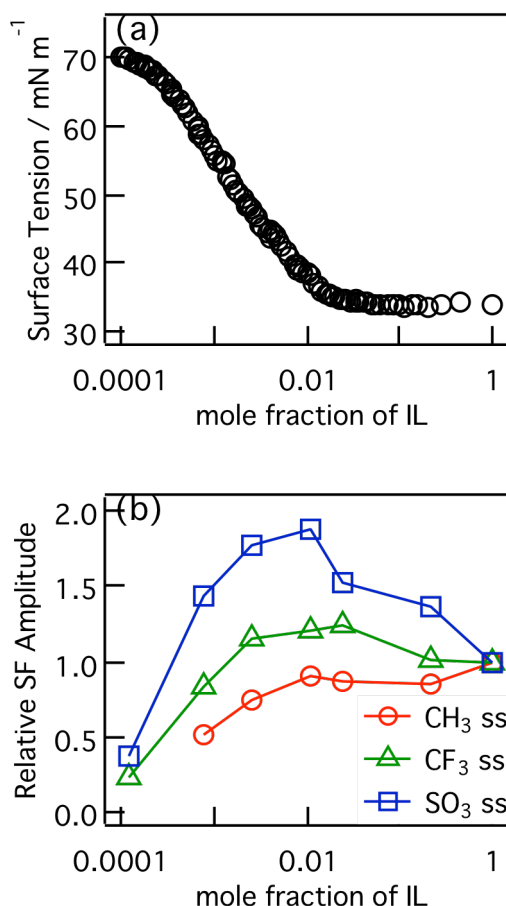


図3  $[C_4\text{mim}][\text{OTf}]$ +水混合系の (a)表面張力 (b) SF 相対振幅強度のイオン液体モル分率依存性

### 【参考文献】

- [1] J. Sung *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 406, 495.
- [2] T. Iwahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 11936.
- [3] J. N. C. Lopes *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 2038.
- [4] J. N. C. Lopes *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 11250.
- [5] J. N. C. Lopes *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 16893.